

No title available

Publication number: JP5254034 (A)

Publication date: 1993-10-05

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- **international:** **B29C70/06; B29C73/04; B65D19/32; B29K105/06; B29C70/06; B29C73/00; B65D19/22;** (IPC 1-7): B29C67/14; B29C73/04; B29K105/06; B65D19/32

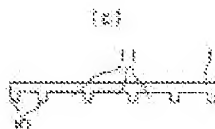
- **European:**

Application number: JP19920089789 19920313

Priority number(s): JP19920089789 19920313

Abstract of JP 5254034 (A)

PURPOSE:To utilize resources effectively and solve a problem of environmental pollution due to cast off moldings by repairing damaged PPFG moldings and rendering them recyclable. **CONSTITUTION:**On the damaged portion 2 of a molding 1 of fiber-included resin having glass long fiber arranged therein, polypropylene (PP) or repairing material 3 of PPFG is laid, and the damaged portion 2 or the whole of the molding 1 is softened through heating, and thereafter they are pressed by molds 4 having the same configuration as the molding 1.



.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



優先権証明出願済

優先権主張 出願番号 73.587	出願番号 73.587
特許庁長官殿 1. 発明の名称 化粧料組成物	特許庁長官殿 昭和51年10月15日
2. 発明者 住所 フランス国、アントニー、92、リュ・プロペール グーテ、50 氏名 ベルナル・ジャケツト	特許 昭和51年10月15日
3. 特許出願人 住所 フランス国、パリ市、8、リュ・ロイアル、14 名称 ロ リ ア ル	特許 昭和51年10月15日
代表者 アンドレ・ビオー	特許 昭和51年10月15日
4. 代理人 住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号 三井物産館内 電話(591)0261 (6145) 氏名 朝内 忠 夫	特許 昭和51年10月15日

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-54034

③ 公開日 昭52.(1977) 5. 2

② 特願昭 51-123009

② 出願日 昭51.(1976) 10.15

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6770 46

6770 46 7419 46

6865 46

2115 46

⑤ 日本分類

31 A0

31 B0

31 C0

31 E0

19 F2

⑤ Int. Cl²

A61K 7/00

C11D 3/37

識別
記号

51 123009

明 細 書

1. 発明の名称 化粧料組成物

2. 特許請求の範囲

1. OH官能基を少なくとも一個有する化合物と、不飽和単量体とをセリウムイオンを含有する水性媒体中で重合させて得られる重合体の少なくとも一種を、適当な賦形剤中に含有させてなる化粧料組成物。

2. セリウムイオンが硝酸セリウムアンモニウム(NH₄)₂Ce(NO₃)₆から生じたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. OH官能基を少なくとも一個有する化合物が、セラチン、セルローズ、アミドン、変性アミドン、コラーゲン、キトサン、ニトロセルローズ、セルローズエーテルおよびカチオン性官能基を有するセルローズ誘導体からなる群から選ばれた、変性されているかもしくは変性されていない天然化合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. OH官能基を少なくとも一個有する化合物

が、ポリビニルアルコール、部分的に加水分解されているポリ酢酸ビニル、部分的にまたは完全に加水分解されているN-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体、部分的にまたは完全に加水分解されている、クロトン酸と酢酸ビニルとの共重合体、ポリビニルピロリドン(ジ-OH)、ポリアクリルアミド(ジ-OH)、N,N-ジメチル-2-アミノエチル・メタクリレート(ジ-OH)を臭化エチルで第四級化して得られる生成物、末端OHを有するポリブタジエン、末端OHを有するポリイソブチレン、およびN-ビニルピロリドンとN-メタクリロイルD-グルコサミン(ジ-OHまたはOHなし)からなる群から選ばれた、炭化水素重合体鎖を有する重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. OH官能基を少なくとも一個有する化合物が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとの共重合体、ポリエチレンオキシドとポリシロキサンとの共重合体およびポリ

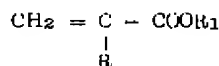
オキシエチレンノニルフェノールからなる群から選ばれた炭素原子を含む炭化水素鎖を有する重合体化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6. OH官能基を少なくとも一個有する化合物がペンタエリスリトールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. 不飽和単量体が、

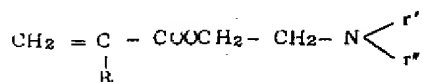
(a) アクリル酸またはメタクリル酸、

(b) 次式



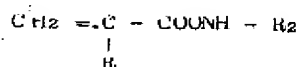
(但し、Rは水素原子またはメチル基を表わし、R₁は炭素数/ないし/8の線状または分枝状アルキル鎖を表わす)で表わされるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、

(c) 次式



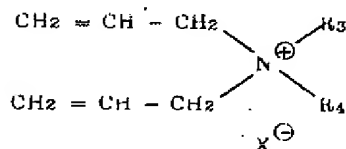
アクリルアミド、

(d) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、R₂は炭素数/ないし/5の線状または分枝状アルキル基を表わす)で表わされるN-アルキルアクリルアミドおよびN-アルキルメタクリルアミド、および

(e) 次式

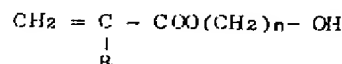


(但し、R₃とR₄は互に同一であるかまたは異つていてもよくかつそれぞれ炭素数/ないし/6の線状または分枝状のアルキル基を表わし、XはClまたはBrである)で表わされるN,N-ジアルキル-N,N-ジアルキルアンモニウムの塩化物

特開昭52-54034(2)

(但し、Rは前記と同一の意義を有し、R'およびR''は互に同一であるかまたは異なつていてもよくかつそれぞれ炭素数/ないし/5のアルキル基を表わす)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸のN,N-ジアルキルアミノエチルエステルおよびこれに対応する第四級エステル、

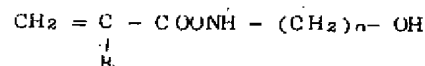
(f) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、nは2または3である)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、

(g) アクリルアミドまたはメタクリルアミド、

(h) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、nは1ないし3である)で表わされるヒドロキシアルキル

および臭化物、

からなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の組成物。

8. 重合体が、ブロック共重合体である、特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。

9. 重合体がグラフト・ブロック共重合体である、特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。

10. 共重合体がグラフト重合体である、特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。

11. 重合体が星形重合体である、特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。

12. 組成物中における重合体の含有率が0.1~1.5%、好ましくは0.5~1.0%である特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。

13. 化粧料用賦形剤が、水溶液、アルコール溶液、含水アルコール溶液(該アルコールはエタノール)

ールまたはイソプロパノールである)、クリーム、ゲル、乳液、または乳濁液である。特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の組成物。

14. 化粧料組成物がエタノールまたはイソプロパノールのごときアルコールの少なくとも一種類と、圧力下に液化されている噴射剤ガスとの混合物である。特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の組成物。

15. 前記の成分以外にカチオン性、非イオン性またはアニオン性の洗淨剤を5~50%含有するシャンプーである。特許請求の範囲第1項ないし第13項のいずれかに記載の組成物。

16. クリーム、ゲルまたは乳濁液の形態を有する担体中に、着色剤を含有する毛髪染色用組成物である。特許請求の範囲第1項ないし第13項のいずれかに記載の組成物。

17. 化粧料用賦形剤が、重合体を0.1~10%の濃度で含有するクリーム、ゲル、乳濁液または乳液であつて皮膚に塗付して使用される。特許請

求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の組成物。

18. 前記の成分以外に、保存料、香料、組成物を着色するための着色料、隠ぺい剤、増量剤、乳化剤、陽やけ防止剤、等の各種の補助剤を含有する特許請求の範囲第1項ないし第17項のいずれかに記載の組成物。

19. 爪に対して用いるワニスの形態を有しかつ3~15重量%の重合体と可塑剤と皮膜形成剤と60~80重量%の溶剤系とを含有する。特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の組成物。

20. 上記の成分以外に0.05~6重量%の着色剤を含有する。特許請求の範囲第19項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特殊な重合体を基材とする新規な化粧料組成物を提供することを目的とする。

本発明の新規な化粧料組成物は、セリウムイオンを含有する水性媒質中においてOH官能基を少

なくとも一個有する化合物と不飽和単量体とを重合させることによつて得られる重合体の少なくとも一種類を適当な化粧料用賦形剤中に含有することを特徴とする。

本出願人が行つた各種の試験結果から、これらの重合体を基材とする組成物を養髪用ローションまたはラツカーの形態で毛髪に塗付した場合、髪型が非常に永持ちすると同時に毛髪に対し柔らかな手触りと光沢とが与えられることが認められた。

更に、これらの重合体を他の組成物、例えばシャンプー、リンス、毛髪用組成物等中において用いた場合、毛髪に艶をかけることが一そう容易となりかつその光沢が増大することも認められた。

またこれらの重合体を主要成分もしくは副次的成分として乳液、クリーム、ローションまたはファンデーションのごとき皮膚または顔面に塗付するための組成物に添加した場合には、これらの組成物に優れた性質が賦与されるので、此の種の組成物中において普通に用いられる重合体の代りに本発明の重合体を用いることができる。

更にこれらの重合体は爪に塗付するためのワニスの形態を有する組成物中に普通に用いられる重合体の代りに用いることもでき、それによつて良好な接着性、良好な耐久性、優秀な光沢等をワニスに与えることができる。

本発明で使用するOH官能基を少なくとも一個有する化合物、すなわちプレポリマーとしては、変性されているかまたは変性されていない天然化合物、或いは重合させたまたは重合させていない合成化合物を用いることができる。

かかる天然化合物としては、セラチン、セルローズ、アミドン、変性アミドン、コラーゲン、キトサン、ニトロセルローズ、セルローズエーテル、カチオン性官能基を有するセルローズ誘導体等を挙げることができる。

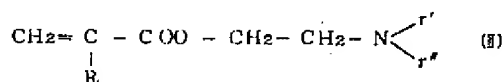
また前記合成化合物としては次のものを挙げることができる：

(1) 炭化水素重合体鎖を有する重合体、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分的加水分解物、部分的にまたは完全に加水分解

されたN-ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、部分的にまたは完全に加水分解されたクロトン酸と酢酸ビニルの共重合体、ポリビニルピロリドン(ジ-OH)、ポリアクリルアミド(ジ-OH)、N,N-ジメチル-2-アミノエチル・メタクリレート(ジ-OH)を臭化エチルで第四級化して得られる生成物、GOODRICH社から市販されているHYCAR HTB、日本ソーダ社から市販されているNISSO PBG 200、SINCLAIR KOPPERS社から市販されているR/5、PHILLIPS PETROLEUM社から市販されているBUTAREZ HT、GENERAL TIRE社から市販されているTELAGEN HT等の商品名を有する、末端OHを有するポリブタジエン、ENJAY POLYMER社からHTPIBの商品名で市販されている、末端OHを有するポリイソブチレン、およびN-ビニルピロリドンとN-メタクリロイル D-グルコサミン(ジ-OHまたはOHなし)のごときN-メタクリロイル D-グルコサミンの共重合体；

(但し、Rは水素原子またはメチル基を表わし、R₁は炭素数1~8の環状または分枝状のアルキル鎖を表わす)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸のエステル。この種の化合物としては特に下記のを挙げることができる：アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、第3級ブチル、オクチル、ドデシルおよびオクタデシルエステル。

(c) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、r'およびr''は互に同一であるかまたは異っておりかつそれぞれ炭素数1~5のアルキル基を表わす)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸のN,N-ジアルキルアミノエチルエステル。この種の化合物としては下記のを挙げることができる：アクリル酸またはメタクリル酸のN,N-ジメチル-2-アミノエチルまたはN,N-ジエチル-

(II) 炭化水素鎖を有しかつ異節原子を有する重合体化合物、例えば：

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、それらの共重合体；

ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとの共重合体；

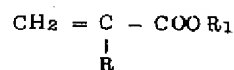
ポリエチレンオキシドとポリシロキサンとの共重合体またはポリオキシエチレンノニルフェノール。

また非重合体化合物としては特にペンタエリスリトールを挙げるができる。

OH官能基を少なくとも一個有する化合物と重合させるべき不飽和モノマーとしては、極めて多種類のものを挙げるができるが、その中で数例を列挙すれば下記の通りである；

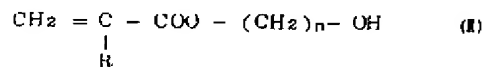
(a) アクリル酸またはメタクリル酸；

(b) 次式



2-アミノエチルエステル。

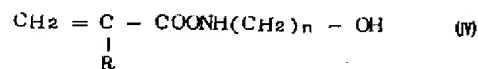
(d) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、nは2または3の数である)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル。この種の化合物としては下記のを挙げるができる：アクリル酸またはメタクリル酸の2-ヒドロキシエチルまたは3-ヒドロキシプロピルエステル。

(e) アクリルアミドまたはメタクリルアミド。

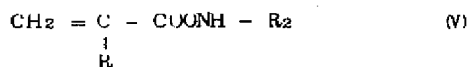
(f) 次式



(但し、Rは前記と同一の意義を有し、nは1~3の数である)で表わされるヒドロキシアルキルアクリルアミド。この種の化合物としては特に下

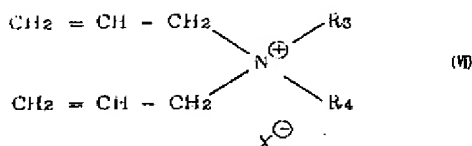
肥のものを挙げることが出来る：ヒドロキシプロ
ピルアクリルアミドおよびヒドロキシ
ピルアクリルアミド。 187

(四) 次式



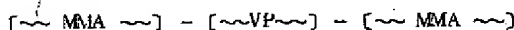
(但し、Rは前記と同一の意義を有し、R₂は炭素数1～5の環状または分枝状アルキル基を表わす)で表わされるN-アルキルアクリルアミドおよびN-アルキルメタクリルアミド。この種の化合物としては下記のことを挙げるができる：
N-メチルアクリルアミドおよびN-第3級ブチルアクリルアミド。

(b) 次式



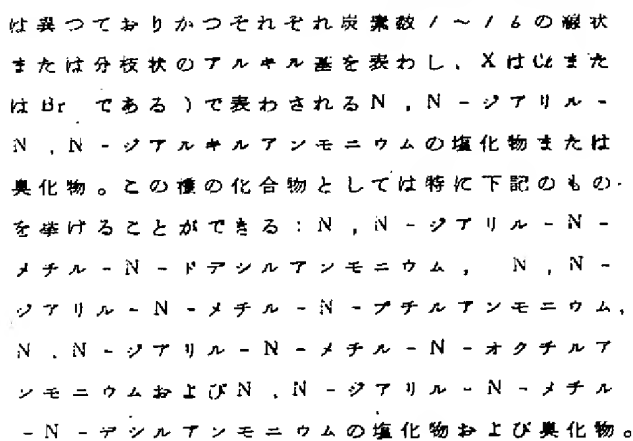
(但し、 R_3 および R_4 は互に同一であるかまた

従つて、少くとも一端のOH官能基を有する単独重合体としてポリビニルピロリドン（ジ-OH）を用いてこれをメタクリル酸メチル（MMA）と重合させると次式のように表わすことのできる三ブロック重合体を得られる：



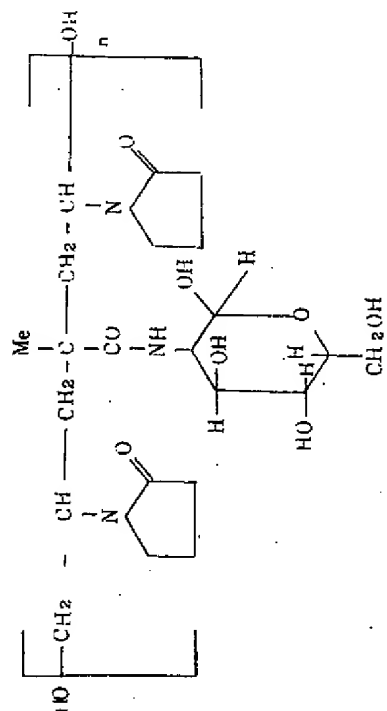
これに対し、少くとも一個のOH官能基を有する化合物としてその末端に一個のOH官能基を有しかつ分子の途中に少くとも一個のOH官能基を有するような共重合体を用いて、これと不飽和モノマーとを重合させると、ブロック化されていると同時にグラフト化されている重合体が得られる。

また、上記のようなOH官能基を有する化合物として次式



OH官能基を少なくとも一個有する化合物すなわちプレポリマーが単独重合体であつてその末端の一方に唯だ一つのOH官能基を有する場合には、前記のような不飽和モノマーの存在においてこれを重合させると、ブロック重合体、特に二ブロック重合体が得られる。

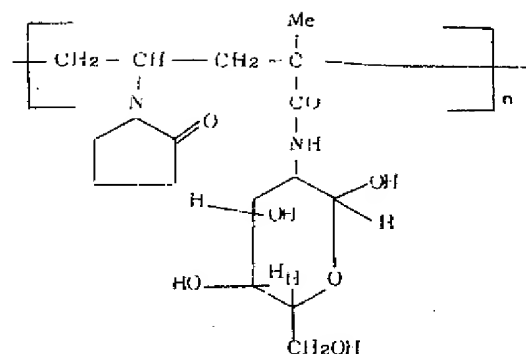
これに対し、該単独重合体がその両末端に合計二個のOH官能基を有する場合には三ブロック重合体が得られる。



て表わされるN-ビニルピロリドンとN-メタクリロイル-L-グルコサミン(ジ-OH)の共重合体を用いてこれを例えばメタクリル酸メチルと共重合させると、鎖状重合体分子の両末端にポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブロックを有すると共にグルコサミン分子のOH官能基のすべてまたはその一部においてPMMAのグラフト分枝を有する化合物が得られる。

また、別の実施態様においては、少なくとも一個のOH官能基を有する化合物として末端にOHを持たないがしかし分子の途中に少なくとも一個のOH官能基を有するような化合物を用いることもでき、これを不飽和モノマーと重合せしめればグラフト分枝のみを有する重合体を得られる。

また重合体分子の途中に少なくとも一個のOH官能基を有する共重合体として次式：



重合体を用いてこれをメタクリル酸メチルと共重合させると、グルコサミンのOH官能基のすべてまたはその一部においてPMMAのグラフト分枝を有するような共重合体を得られる。

また更に別の実施態様においては、少なくとも一個のOH官能基を有する化合物として非重合体化合物、例えば四個の官能性OH基を有するペンタエリスリトールを用いることもでき、この場合には、これを例えばメタクリル酸メチルのとき不

飽和単量体と重合させると、OH官能基のすべてまたはその一部においてPMMAのグラフト分枝を有するような化合物が得られる。このような重合体を以下において「星形重合体」と称する。

本発明においてはプレポリマーが重合体であつたりあるいは非重合体であつたりすること、並びにブロックの数やグラフト率がまちまちであることの二つの理由により、本発明の重合体の分子重量範囲を規定することは困難である。従つてその分子量は広範囲にわたることができ、そしてその分子量は、本質的には重合体をいかなる化粧品用途に使用するかによつて異なるものである。

本発明において使用されるブロック重合体、グラフト・ブロック重合体、グラフト重合体ならびに星形重合体は、OH官能基を少なくとも一個有する化合物の水溶液を、不飽和単量体および例えば、硝酸セリウムアンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ のごときセリウム塩の存在において反応せしめることからなる特殊な方法によつて製造される。

この方法の操作条件は下記の通りである(L.J.

GUILLBAULT等, J. MACR. O. Sci. Chem. A 7(8) P. 1581 (1973) 参照)。

プレポリマーおよび重合せしめるべき一種類以上の単量体を攪拌機ならびに窒素導入管を有する反応器中において水溶液(蒸留水)に加える。この混合物に、所望のブロック数および/またはグラフト率を与えるに充分な量の硝酸セリウムアンモニウムを加える。

従つて触媒の量は極めて広い範囲内で変化させることは明らかである。

硝酸セリウムアンモニウムはこれを1規定の硝酸中に溶解したのち添加することが好ましい。

次いで、室温または40~80°Cの温度において2~48時間攪拌する。

重合が終了したのち、生成重合体を例えばエーテル、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、アセトンまたはそれらの混合物のような有機溶剤を用いて沈澱させる。

ある種のプレポリマーを用いる場合には、重合体の製造を特殊な条件下で行なう必要がある。す

なわち、重合体鎖に末端OH基を生ぜしめる目的で、重合開始剤としての H_2O_2 および礬砂のごとき化合物の存在下に水溶液中で製造を行なう必要がある。このような場合としては例えばポリビニルピロリドン(ジ-OH)、ポリアクリルアミド(ジ-OH)等を本発明において用いる場合が挙げられ、更にN-ビニルピロリドンとN-メタクリロイル-D-グルコサミンの共重合体(ジ-OH)の場合を挙げることができる。

本発明の重合体の正確な構造は、これを厳密に定めることはできない。その理由は少なくとも一種類のOH官能基の存在において Ce^{IV} を Ce^{III} に還元することによつて生成される基はOH基の酸素と結合することでもできたその隣りの炭素に結合することでもできるからである。

本発明の化粧料組成物は上記したとき重合体を主要活性成分としてあるいは添加物として含有する。

これらの化粧料組成物は、水溶液、アルコール溶液、含水アルコール溶液(アルコールとし

てはエタノール、イソプロパノールのような低級アルコールが特に用いられる)、クリーム、ゲル、乳濁液、乳液等の形態で使用することができ、更に噴射剤をも含有せしめてエアロゾルとして、あるいは爪に塗付するためのワニスとしても使用することができる。

本発明の化粧料組成物中に普通に用いられる補助剤としては、例えば香料、着色料、保存料、隠ぺい剤、増量剤、等がある。

本発明の化粧料組成物は、更に使用に先立つて稀釈すべき濃縮液の形で使用することもできる。従つて、本発明の化粧料組成物はその中に含有される重合体の濃度によつて特に限定されるものではない。

しかしながら、本発明の化粧料組成物における重合体の濃度は、通常、0.1ないし1.5重量%であり、好ましくは0.5ないし1.0重量%である。

上述の重合体を基材とする化粧料組成物はこれを毛髪に塗付した場合に特に興味ある化粧品的性質を示す。

すなわち、これを毛髪に塗付することにより毛髪の性質が著しく改善される。

例えば、それによつて毛髪を湿つた状態で処理したり櫛をかけたりすることが容易になる。

本発明の化粧料組成物は特に上述のような重合体を少なくとも一種類含有することを特徴とする毛髪用の化粧料組成物である。

これらの毛髪用化粧料組成物は、毛髪用化粧料組成物中に通常使用される補助剤を少なくとも一種類含有するのが普通である。

これらの毛髪用化粧料組成物は、水溶液、アルコール溶液、含水アルコール溶液(アルコールとしてはエタノールまたはイソプロパノールのような低級アルコールが用いられる)、クリーム、ゲル、乳濁液、スプレー等の形状を有することができる。毛髪用化粧料組成物はまた、エアロゾル・ポンペの形状にすることも可能であり、その場合には更に噴射剤として例えば酸素、酸素の初級酸化物、あるいはフロン11、フロン12のごときフロン型塩化弗化炭化水素

のごとき噴射剤あるいはこれらの噴射剤の混合物を含有する。

本発明の毛髪用化粧料組成物中に普通に用いられる補助剤としては、例えば香料、着色料、保存料、隠ぺい剤、乳化剤等がある。

本発明の毛髪用化粧料組成物中に用いられる重合体は、乾燥用ローション、毛髪処理用ローション、クリーム、帽子用ゲル等の中の添加物あるいは主要活性成分として用いることができ、あるいはシャンプー、整髪剤、パーマメント剤、毛染剤、髪型改造用ローション、毛髪処理用ローションあるいは毛髪用ラッカー中の添加物としても用いることができる。

即ち、本発明の毛髪用化粧料組成物としては特に下記のもの挙げることができる：

(a) 本発明の重合体の少なくとも一種類を水溶液または含水アルコール溶液の形で活性成分として含有することを特徴とする処理用組成物。

重合体の含有量は0.1ないし1.0重量%であり、好ましくは0.1ないし0.5重量%である。

これらのローションのpHは中性付近であつて、例えば6~8である。必要に応じて、クエン酸のごとき酸、もしくは塩基、例えば特にモノエタノールアミンやトリエタノールアミンのごときアルカノールアミンを加えることによりそのpHを希望の値に調整することができる。

かかるローションを用いて毛髪を処理する場合には、該ローションを湿つた毛髪に塗付し、3~15分間作用せしめたのち洗髪を行なう。

次いで必要に応じて、普通の方法によつて整髪を行なう。

(b) 本発明の重合体の少くとも一種類をカチオン性、非イオン性またはアニオン性の洗浄剤と共に含有することを特徴とするシャンプー。

カチオン性洗浄剤としては特に長鎖の第四級アンモニウム塩、脂肪酸とアミノアルコールのエステル、ポリエーテルアミンが用いられる。

非イオン性洗浄剤としては特にポリオールや蔗糖のエステル、エチレンオキシドを脂肪性物質、長鎖アルキルフエノール、長鎖メルカプタンま

たは長鎖アミドに縮合せしめて得られる生成物、および脂肪族多価アルコールのポリエーテルが用いられる。

アニオン性洗浄剤としては特に、オレイン酸、リシノレイン酸、ヤシ油脂肪酸または水添ヤシ油脂肪酸のごとき脂肪酸のアルカリ塩、アンモニウム塩、アミン塩またはアミノアルコール塩；脂肪族アルコール特にC₁₂~C₁₄およびC₁₆の脂肪族アルコールの硫酸エステルのアルカリ塩、アンモニウム塩またはアミノアルコール塩；オキシエチレン化された脂肪族アルコールの硫酸エステルのアルカリ塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩またはアミノアルコール塩；脂肪酸とイセチオン酸塩、タウリン、メチルタウリン、ザルゴシン等との縮合生成物；アルキルベンゼンスルホン酸塩、特にC₁₂のアルキルを有するもの；アルキルアリアルポリエーテル・硫酸エステル；モノグリセリドの硫酸エステル等が用いられる。すべてこれらのアニオン性洗浄剤はここに述べなかつた他の多数の物質と同様、

周知の物質であつて文献に記載されている。

これらのシャンプー組成物は更に例えば香料、着色料、保存料、増粘剤、発泡安定剤、鎮痛剤、もしくは他の化粧品用樹脂のごとき種々の補助剤も含有することができる。

これらのシャンプーにおける洗浄剤の濃度は通常5~50重量%であり、また本発明の重合体の濃度は0.1~10%、好ましくは0.1~5%である。

(c) 本発明の重合体の少くとも一種類を水溶液、アルコール溶液または含水アルコール溶液の形で含有することを特徴とする特に敏感化された毛髪のための整髪用ローション。

これらの組成物は本発明の重合体に加えて更にその他の化粧品用樹脂も含有することができる。

これらの整髪用ローション中における本発明の重合体の濃度は通常0.1~5%、好ましくは0.2~3%である。

これらの整髪用ローションのpHは通常3~9、好ましくは4.5~7.5である。必要に応じて例え

ばモノエタノールアミン、トリエタノールアミンのごときアルカノールアミンを添加することによつて、そのpHを変化させることも可能である。

(d) 本発明の重合体の少くとも一種類を着色剤および担体と共に含有することを特徴とする毛髪染色用組成物。

担体は、クリームを構成するように選択することが好ましい。

上記毛髪染色用組成物中における重合体の濃度は0.5~15重量%、好ましくは0.5~10%である。

酸化着色の場合には染色用組成物を二つの部分に分けて構成することができる。その場合第二部分は過酸化水素水である。両部分は使用に際して混合される。

(e) 本発明の重合体の少くとも一種類のアルコール溶液または含水アルコール溶液をエアロゾル罐に入れてこれを噴射剤と混合することを特徴とする毛髪用ラッカー。

例えば、本発明の重合体をエタノール、イソ

プロパノールのごとき無水の脂肪族アルコールに添加し、更にトリクロロフルオロメタン型またはジクロロジフルオロメタン型のハロゲン化炭化水素またはそれらの混合物のごとき液化された噴射剤または噴射剤の混合物を添加して、本発明のエアロゾル・ラツカーを得ることができる。

上記毛髪用ラツカー組成物中における重合体の濃度は通常0.1~3重量%である。

当然のことであるが、本発明の毛髪用ラツカーに対して着色剤、可塑剤その他の通常の補助剤を添加することが可能である。

本発明の重合体は、これを皮膚に塗付することによつても興味ある化粧品的性質を示す。

本発明の重合体は特に皮膚に湿り気を与え、従つてその乾燥を防止し、更に皮膚に柔和な感触を与える。

本発明の化粧料組成物は、本発明の重合体の少くとも一種類を含有することを特徴とする皮膚用化粧料組成物であることができる。

本発明の化粧料組成物は以上の外に、皮膚用組

この場合、油相は、パラフィン油、ワセリン油、甘扁桃油、鰵梨実油、オリーブ油、またはグリセリン・モノステアレート、パルミチン酸エチル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸のプロピル、ブチル、セチルエステルのごときミリスチン酸アルキル等の脂肪族エステル等の種々の物質によつて構成されることができる。更に、セチルアルコールのような脂肪族アルコールや蜜蝋のような蠟を添加することも可能である。

本発明の組成物はワニスの形態を有することもでき、この場合には下記の成分を含有することが好ましい：

本発明の重合体3~15重量%、ならびに可塑剤、皮膚形成剤および溶剤系すなわち、この種の組成物中に常用される溶剤および/または稀釈剤（溶剤系はワニスの60~80重量%を占める）。

場合により、ワニスは、ワニスの全重量の0.05~6重量%の着色剤も含有することができる。

本発明のワニスは優れた光沢を生じかつ極めて

成物中に常用される補助剤を少くとも一種類含有するのが普通である。

本発明の皮膚用化粧料組成物は、例えばクリーム、ゲル、乳濁液、水溶液、アルコール溶液、または含水アルコール溶液の形態を有する。

上記組成物中における重合体の濃度は、通常、0.1~10重量%である。

この化粧料組成物中に普通に用いられる補助剤としては、例えば香料、着色料、保存料、増量剤、隠蔽剤、乳化剤、等がある。

皮膚用組成物は特に手または顔面を処理するためのローション、開やけ止めクリーム、着色用クリーム、クレンジング乳液等であり得る。

上記の各種組成物は通常の方法によつて製造される。

例えばクリームを製造する場合には、重合体および場合によりその他の成分または補助剤を溶解して含有する水相を、油相と共に乳化することによつて製造できる。

良好な耐久性を有する。

以下に本発明の重合体を製造する実施例ならびに本発明の化粧料組成物の実施例を示すが、これらの実施例は単に本発明を具体的に説明するためのものであつて何ら本発明を限定するものではない。

製造の実施例

ブレポリマーの製造

実施例1 各鎖端に一個の官能基-OHを有するポリビニルゼロリドン・ブレポリマーの製造

容積1Lのフラスコに蒸留したばかりのN-ビニルピロリドン100g、蒸留水500gおよび硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 1.5gを装入し、混合物を窒素気流下、40°Cで攪拌する。

硼砂が溶解し終つたのち、1/10容積に稀釈した H_2O_2 1mlを加えて温度を40°Cに7時間保つ。アセトンを加えて重合体を沈澱させ、ついで減圧乾燥して、純粋な重合体99gを得た。

粘度：4.5 cp (5%水溶液, 34.6°C)

実施例2 …… N-ビニルピロリドン / N-メタ
クリロイル D-グルコサミン、
プレポリマーの製造

攪拌機と窒素導入管とを有する容積500 mlの
フラスコに、エタノール100 g, 蒸留したN-
ビニルピロリドン95 g, N-メタクリロ
イル D-グルコサミン5 gおよびアゾビスイソブチロ
ニトリル1 gを装入した。

混合物を80°Cで16時間加熱したのち、重合
体をアセトンで沈澱させた(収率60%)。

粘度：1.8 cp (5%水溶液, 34.6°C)

実施例3 …… N-ビニルピロリドンと酢酸ビ
ニルの部分的に加水分解されたプ
レポリマーの製造

容積2 Lのフラスコにエタノール800 ml、粒
状水酸化ナトリウム12.8 gおよび70%のN-
ビニルピロリドンと30%の酢酸ビニルから成る
共重合体80 gを装入して混合した。この混合物
を30°Cで2時間攪拌したのち、8 Lのジエチル

エーテル中に投入した。重合体を浮取した後減圧
乾燥した。収率95%。

実施例4 …… クロトン酸と酢酸ビニルの部分
的に加水分解されたプレポリマー
の製造

90%の酢酸ビニルと10%のクロトン酸と
からなる共重合体を前記と同様に処理したのち水酸
化ナトリウムで加水分解した。収率95%。

実施例5~12

実施例1または2の方法によつて第1表に示す
ごとく、若干のプレポリマーを製造した。

第 1 表

実施例 No	単 量 体	使用量 (g)	AIBN (a)	110 倍率 H ₂ O ₂ (ml)	硼砂 (g) (b)(c)	水 (ml)	エタノール	反応温度 (°C)	反応時間 (heures) (時)	沈澱剤	収 率 (%)	粘 度(cp) (d)
5	N-ビニルピロリドン(ジ-OH)	100		5	2.5	100		40	7	アセトン	99	1.9
6	N-ビニルピロリドン(ジ-OH)	100		20	2	80		40	6	アセトン	98	2.07
7	N-ビニルピロリドン(ジ-OH)	1000		50	10	1000		40	7	アセトン	90	1.42
8	N-ビニルピロリドン(ジ-OH)	100		2	1	100		40	6	アセトン	95	2.28
9	N-ビニルピロリドン(ジ-OH)	100		10	4	500		40	24	アセトン	80	3.95
10	N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート(ジ-OH) (臭化エチルで臭化)	100		10	4	500		40	24	エタノール	70	2.0
11	N-ビニルピロリドン/N-メタ クリロイル D-グルコサミン	90 10	1				100	80	16	アセトン	70	1.85
12	N-ビニルピロリドン/N-メタ クリロイル D-グルコサミン (ジ-OH)	80 20	1			500		40	16	アセトン	60	

(a) アゾビスイソブチロニトリル

(b) Na₂B₄O₇ · 10H₂O

(c) 重合中硼砂を追加する事によりpHを9以上に保つ。

(d) 5%水溶液, 34.6°C

共重合体の製造

原料はすべて精製してから用いた。

触媒の製造

硝酸セリウムアンモニウム 5.5 g を 1 N 硝酸に溶解したのち 1 N 硝酸を加えて全容を 1 l とすることにより、硝酸セリウムアンモニウム (CAN) の溶液を調製した。

実施例 1/3 …… ポリメタクリル酸メチル-ポリ-N-ビニルピロリドン・ポリメタクリル酸メチル三ブロック共重合体 (PMMA・PVP・PMMA) の製造

攪拌機と窒素導入管とを有する容積 2 l のフラスコに蒸留水 1250 ml と実施例 1 で製造したポリビニルピロリドン (ジ-OH) 9.5 g とを加えたのち、これに蒸留したメタクリル酸メチル 5 g と硝酸セリウムアンモニウムの 1 N 硝酸溶液 (CAN) 50 ml を加える。混合物を攪拌下、4 時間室温に保ち、次いでエチルエーテルとイソプロパノールの混合物中に注入した。生じた沈澱をジメ

チルエーテルを浮取りし、重合体を減圧乾燥した。収率 98 %。

実施例 1/5 …… ポリビニルアルコール・N-ビニルピロリドン 50/50 グラフト・ブロック共重合体の製造

実施例 1/4 と同様にして、ポリビニルアルコール 50 g に蒸留 N-ビニルピロリドン 50 g を 16 時間重合せしめた。重合体をアセトン/イソプロパノールの 3/2 混合物中に加えて沈澱させた。

実施例 1/6 …… N, N-ジアリル-N, N-ジメチルアンモニウム・プロマイドをポリ-N-ビニルピロリドン (ジ-OH) に環化重合させることによる三ブロック共重合体の製造

攪拌機と窒素導入管とを有する容積 500 ml のフラスコに蒸留水 500 ml と実施例 1 で製造したポリビニルピロリドン (ジ-OH) 2.5 g とを加え、次いで N, N-ジメチル-N, N-ジアリルアンモニウム・プロマイド 2.5 g と硝酸セリウム

ホルムアミドに溶解した炭酸化エーテル中に注入して再沈澱させた。収率 70 %。

実施例 1/4 …… グラフト・ブロック共重合体の

製造：ポリビニルアルコールと N, N-ジメチル-2-アミノエチルのポリメタクリル酸エステルとの共重合体 (50/50) をジメチル硫酸で第四級化したもの

攪拌機と窒素導入管とを有する容積 2 l のフラスコに水 670 ml と PROLABO 社から rhodovial A/125 P の商品名で市販されているポリビニルアルコール 50 g とを加え、攪拌下、8.0°C に加熱してポリビニルアルコールを完全に溶解させた。次いで 20°C に冷却し、ジメチル硫酸で第四級した N, N-ジメチル-2-アミノエチルメタクリレート 50 g と硝酸セリウムアンモニウムの硝酸溶液物 50 ml とを加えた。

反応混合物を攪拌下、16 時間室温に保つてから重合体をアセトン/イソプロパノールの 3/2 混合物に加えて沈澱させた。

アンモニウムの硝酸溶液 (CAN) 2.5 ml とを加えた。混合物を攪拌下、48 時間 40°C に保つたのちアセトニトリル中に注入した。沈澱した重合体を減圧乾燥して純粋重合体 1.5 g が得られた。収率 30 %。

実施例 1/7 …… N, N-ジアリル-N-ドデシル-N-メチルアンモニウムプロマイドをポリ-N-ビニルピロリドン (ジ-OH) に環化重合させることによる三ブロック共重合体の製造

実施例 1/6 と同様にして、ポリ-N-ビニルピロリドン (ジ-OH) 2.5 g に N, N-ジアリル-N-ドデシル-N-メチルアンモニウムプロマイド 2.5 g を重合せしめ、ついでアセトニトリル中で沈澱させることにより純粋重合体 1.0 g を得た。収率 20 %。

実施例 1/8 ~ 1/52

第 I 表に示す。

第 I 表

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと単 量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	CAN (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	沈 澱 剤
18	ブロック	実施例5のプレポリマー メタクリル酸メチル	9 1	125	5	30	3時間30分		アセトニトリル
19	ブロック	実施例6のプレポリマー N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	5 5	125	5	30	24時間		エチルエーテル
20	ブロック	実施例6のプレポリマー N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	9 1	125	5	30	24時間		エチルエーテル
21	ブロック	実施例8のプレポリマー アクリル酸	9 1	125	5	30	16時間		エチルエーテルとイソ プロパノールの1/1 混合物
22	ブロック	実施例6のプレポリマー アクリルアミド	5 5	125	5	30	16時間		エチルエーテル
23	ブロック	実施例8のプレポリマー アクリルアミド	8 2	125	5	30	24時間		エチルエーテルとイソ プロパノールの1/1 混合物

第 I 表 (続き)

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと 単量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	NAC (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	沈 澱 剤
24	ブロック	実施例8のプレポリマー N,N-ジアリル-N,N-ジ メチルアンモニウムブロマイド	150 150	2700	150	40	48時間	45	アセトニトリル
25	ブロック	実施例7のプレポリマー メタクリル酸ラウリル	50 50	900	50	40	18時間	75	アセトン
26	ブロック	実施例9のプレポリマー N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	50 50	1100	50	40	24時間	90	アセトン
27	ブロック	実施例10のプレポリマー メタクリル酸メチル	9 1	125	5	30	4時間		アセトン
28	ブロック	実施例2のプレポリマー メタクリル酸メチル	8 2	125	5	30	24時間	80	アセトン
29	ブロック	実施例11のプレポリマー アクリルアミド	9 1	125	5	30	24時間	85	アセトン

第 1 表(続き)

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと単 量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	NAC (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	試 験 剤
30	グラフト・ ブロック	実施例 12 の プレポリマー	8	125	5	30	60 時間	80	アセトン
		メタクリルモノメチル	2						
31	グラフト・ ブロック	ポリビニルアルコール (Rhodoviol 4/125 P)	20	670	50	25	16 時間	98	アセトン/イソプロ ペノール = 3/2
		N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	80						
32	グラフト・ ブロック	ポリビニルアルコール (Rhodoviol 4/125 P)	20	670	50	25	16 時間	70	アセトン/イソプロ ペノール = 3/2
		N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	80						
33	グラフト・ ブロック	ポリビニルアルコール (Rhodoviol 4/125 P)	15	200	12	25	4 時間	60	アセトン
		アクリルアミド	15						
34	ブロック	ポリビニルアルコール (PAI = 20,000)	50	900	50	30	48 時間	20	アセトン
		N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	50						

第 2 表(続き)

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと 単量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	NAC (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	試 験 剤
35	星 形	ペンタエリスリトール	14	900	10	30	48 時間	45	アセトン
		N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	80						
36	グラフト・ブ ロック	メチルセルローズ (Methocel A-15)	35	900	30	30	24 時間	40	ヘプタン・イソプロ ペノール
		N,N-ジメチル-2-アミノエ チルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	115						
37	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシプロピルセルローズ (Pharmacoal 603)	35	900	30	30	24 時間	40	ヘプタン・イソプロ ペノール
		N,N-ジメチル-2-アミノエチル メタクリレート (臭化エチルで第四級化)	115						
38	グラフト・ブ ロック	ヒドロキシエチルセルローズ (Cellulose WP-09)	35	900	30	30	24 時間	40	ヘプタン・イソプロ ペノール
		N,N-ジメチル-2-アミノエチル メタクリレート (臭化エチルで第四級化)	115						

第 Ⅱ 表 (続き)

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと単量 体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	NaCl (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	沈 降 剤
39	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシプロピルセルローズ (Methocel HB)	35	900	30	30	24時間	40	ヘプタン・イソプロパ ノール
		N,N-ジメチル-2-アミノエチ ルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	115						
40	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシプロピルセルローズ (Pharmacoat 603)	80	750	37.5	30	24時間	40	エチルエーテル・イソ プロパノール
		アクリルアミド	70						
41	グラフト・ブ ロック	メチルセルローズ (Methocel A-15)	80	1150	37.5	30	24時間	65	エチルエーテル・イソ プロパノール
		アクリルアミド	70						
42	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシプロピルセルローズ (Methocel HB)	13	350	6.25	30	24時間	20	エチルエーテル・イソ プロパノール
		アクリルアミド	12						
43	グラフト・ブ ロック	カルボキシメチルセルローズ (Kinnifix 300)	80	750	37.5	30	24時間	95	エチルエーテル・イソ プロパノール
		アクリルアミド	70						

第 Ⅲ 表 (続き)

実施例 No.	生成重合体	プレポリマーと 単量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (ml)	NaCl (ml)	反応温度 (°C)	反応時間	重合収率	沈 降 剤
44	グラフト・ブ ロック	ヒドロキシセルローズ (cellosize WP-09)	80	1150	37.5	30	24時間	90	エチルエーテル・イソ プロパノール
		アクリルアミド	70						
45	グラフト・ブ ロック	コラーゲン (C-1633 type B)	1	10	0.5	30	24時間	40	アセトン
		N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	1						
46	グラフト・ブ ロック	ゼラチン (ASF)	5	125 +25 モル 比使用	5	40	24時間	50	エチルエーテル・イソ プロパノール
		N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	5						
47	グラフト・ブ ロック	実施例3のプレポリマー	29	450	30	30	24時間	30	アセトン/イソプロパ ノール
		N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	30						
48	グラフト・ブ ロック	実施例4のプレポリマー	30	450	30	30	48時間	35	エチルエーテル・イソ プロパノール
		N,N-ジメチル-2-アミノ エチルメタクリレート (臭化エチルで第四級化)	30						

第 5 表 (続き)

実施例 No.	重合体	プレポリマーと 単量体の種類	使用量 (g)	H ₂ O (cc)	NAC (mg)	反応温度 (°C)	重合収率	反応時間	試 薬 剤
49	グラフト・ブ ロック	セラチン(ASD) メタクリル酸メチル	30 70	450	30	30	35	48時間	アセトン
50	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシブチルセルローズ (Methocel-HB) メタクリル酸ヘキシル	70 30	850	25	30	30	24時間	アセトン
51	グラフト・ブ ロック	メチルヒドロキシブチルセルローズ (Methocel-HB) N-ターシャリ-ブチルアクリルア ミド	9 1	350	6.25	30	25	48時間	エチルエーテル・イソ プロパノール
52	ブロック	実施例4のプレポリマー N-第3級ブチルアクリルアミ ド	9 1	125	5	30	20	48時間	エチルエーテル

組成物の実施例

実施例 A

下記の成分の混合物を用い、本発明に従つて整髪用ローションを製造した：

実施例13の重合体	2g
香料	0.1g
エチルアルコール	50g
水	全量100gとするのに必要な量

この整髪用ローションを常法によつて毛髪に塗付したところ艶のある外観が得られ、永持ちした。

この実施例における実施例13の重合体の代りに実施例14～16、25～30の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 B

下記の成分の混合物を用い、本発明に従つて整髪用ローションを製造した：

実施例32の重合体	3.5g
香料	0.1g
ローションを着色するに充分な着色料	0.2g

イソプロピルアルコール

50g

水 全量を100gとするのに必要な量

本実施例において実施例32の重合体の代りに、実施例15または33～43の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

本実施例のローションを毛髪に含浸せしめたのち、毛髪を直径1.5～3.0mmの整髪用ロールに巻いて外部加熱により乾燥した。ロールを取り外せば極めて水持ちの良い優秀な整髪が得られる。

実施例 C

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて整髪用ローションを製造した：

実施例28の重合体	3g
エチルアルコール	50g
香料	0.2g
水	全量を100gとするのに必要な量

本実施例における実施例28の重合体3gの代りに実施例16、17および43～52の共重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 D

下記の成分の混合物を用いて本発明に従つてエアロゾルラツカーを製造した：

実施例 13 の重合体	8 g
香 料	0.2 g
絶対無水アルコール	全量を 100 g とするに必要量を

本溶液 2.5 g にトリクロロフルオロメタン 47 g とジクロロジフルオロメタン 2.8 g とを加えてエアロゾルポンベとした。

これを毛髪に噴霧すれば光沢と柔らかな感触を生じ、樹脂はブラシによつて容易に除去できた。

本実施例における実施例 13 の重合体の代りに、実施例 18、22、23 の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 E

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてエアロゾルラツカーを製造した：

実施例 28 の重合体	7.2 g
香 料	0.3 g

プロピレングリコール	4.8 g
実施例 14 の重合体	0.5 g
保 存 料	必要量
香 料	必要量

脱塩殺菌水 全量を 100 g とするに必要な量

本実施例における実施例 14 の重合体の代りに、実施例 15～20 および 33～43 の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 G

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて皮膚形成性クリームを製造した：

パラフィン油	30.0 g
ステアリン酸	8.0 g
トリエタノールアミン	1.0 g
実施例 32 の重合体	0.5 g
保 存 料	必要量
香 料	必要量

脱塩殺菌水 全量を 100 g とするに必要な量

本実施例における実施例 32 の重合体の代りに、実施例 44～52 および 13～20 の重合体を同

イソプロピルアルコール 全量を 100 g とするに必要な量

本溶液 2.5 g にトリクロロフルオロメタン 47 g およびジクロロジフルオロメタン 2.8 g を加えてエアロゾルポンベとした。

これを毛髪に噴霧すれば光沢と柔らかな感触が得られる。

本実施例における実施例 28 の重合体の代りに、実施例 22、23、24 の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 F

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて皮膚形成性全身用乳液を製造した：

ジエチルヘキシルアジペート	4.8 g
ステアリン酸	2.9 g
ラノリンアルコール (エチレン オキシド 5 モル)	0.5 g
セチルアルコール	0.4 g
グリセロールステアレート	1.0 g
トリエタノールアミン	0.9 g

量用いても良好な結果が得られた。

実施例 H

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて皮膚用ローションを製造した。

実施例 32 の重合体	1.0 g
プロピレングリコール	2.0 g
エタノール	10.0 g
p-ヒドロキシ安息香酸メチル (保存料)	0.2 g
香 料	必要量
着色料	必要量

脱塩殺菌水 全量を 100 g とするに必要な量

重合体は保存料溶液 (水全量プラス保存料) 中に 60°C で溶解した。

冷却後、適度に攪拌しながら他の成分を加えた。

本実施例における実施例 32 の重合体の代りに、実施例 13、18～24、26～31 または 33～48 の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 I

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて美容パックを製造した：

実施例 14 の重合体	20.0 g
プロピレングリコール	5.0 g
p-ヒドロキシ安息香酸メチル (保存料)	0.2 g
エタノール	15.0 g
カオリン	10.0 g
チタン白	0.5 g
ラウリル硫酸エステルトリエタノー ルアミン塩	6.0 g
香料	必要量
脱塩殺菌水	全量を100gとするに必要な量

プロピレングリコールは保存料溶液（水全量プラス保存料）中に60°Cで溶解した。

冷却後、適度に攪拌しながら他の成分を加えた。

本実施例における実施例 14 の重合体の代りに、実施例 15～20 または 44～52 の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例 K

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてファンデーションを製造した：

脂肪酸の部分グリセリド	9.00 g
セチルステアリアルアルコール (エチレンオキシド10モル付加)	4.00 g
パラフィン油	18.00 g
実施例 32 の重合体	1.00 g
ケイ酸マグネシウムアルミニウム	0.75 g
p-ヒドロキシ安息香酸プロピル	0.20 g
イオン交換水	66.85 g
顔料性着色料	5.00 g
	105.00 g

本実施例における実施例 32 の重合体の代りに、実施例 18～26 または 38～42 の重合体を同量用いることもできる。

実施例 L

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて洗髪用製品、すなわち流動性乳濁液状のリンスを製造

実施例 J

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてファンデーションを製造した：

脂肪酸の部分グリセリド	9.00 g
セチルステアリアルアルコール (エチレンオキシド10モル付加)	4.00 g
パラフィン油	18.00 g
実施例 14 の重合体	1.00 g
ケイ酸マグネシウムアルミニウム	0.75 g
消泡剤 Rhodorsil	0.20 g
p-ヒドロキシ安息香酸アルキル	0.20 g
イオン交換水	66.85 g
顔料性着色料	5.00 g
	105.00 g

本実施例における実施例 14 の重合体の代りに、実施例 27～37 または 43～52 の重合体を同量用いることもできる。

した：

ワセリン油	9.5 g
ポリグリセロール化(グリセリン 2～6モル)脂肪酸アルコール (C16～C18)	6.5 g
実施例 18 の重合体	1.5 g
水	全量を100gとするのに必要な量

この製品を、洗つて水を切つた髪に塗付し全体に注意深く行きわたらせ静かにマッサージした。約2分ののち注意して洗髪した。処理された毛髪は艶と弾力を有し櫛をかけ易かつた。

本実施例における実施例 18 の重合体の代りに、実施例 28～35 または 38～43 の重合体を同量用いることもできる。

実施例 M

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてゲル状のリンスを製造した：

ヒドロキシエチルセルローズ	0.9 g
実施例 36 の重合体	0.8 g
セチルピリジニウムクロライド	3 g

着色料 0.1g

水 全量を100gとするに必要な量

この製品を、洗つて水を切つた毛髪に塗付し静かにマッサージした。2分ののち、注意して洗髪した。処理された毛髪は光沢を有し櫛をかけ易かつた。

本実施例において実施例36の重合体の代りに実施例45~52の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例N

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてアニオン性シャンプーを製造した：

ラウリルミリスチル硫酸エステル	
トリエタノールアミン塩	1.2g
ヤシ油脂脂肪酸のジエタノールアミド	2g
ミリスチルジメチルアミンオキシド	1.5g
実施例20の重合体	1.5g
乳 酸	pH4.5とするに必要な量
水	全量100gとするに必要な量
このシャンプーは優れた化粧品的性質を示す。	

く光沢があり、軽やかな外観を呈していた。

本実施例における実施例16の重合体の代りに、実施例21~25または32~36の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例P

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて非イオン性シャンプーを製造した：

ポリグリセロール化(グリセロール 3~4モル)C ₁₁ ~C ₁₄ ジ オール	1.7g
実施例40の重合体	2g
セチルピリジニウムクロライド	0.8g
ラウリン酸ジエタノールアミン塩	2.5g
香 料	0.2g
乳 酸	pH4.5とするに必要な量
水	全量100mlとするに必要な量

このシャンプーは透明で極めて柔らかな泡を豊かに与えた。

乾燥後の毛髪は柔らかく軽やかで光沢があつた。

本実施例において実施例40の重合体の代りに、

これを湿つた毛髪に塗付すれば櫛をかけることが極めて容易であり、乾かしたのちの毛髪は光沢を有し、柔らかく、しなやかであつた。

本実施例において実施例20の重合体の代りに、実施例21、22、24、30、41、43または44の重合体を同量用いても良好な結果が得られた。

実施例O

下記の成分の混合物を用い本発明に従つてカチオン性シャンプーを製造した：

セチルトリメチルアンモニウムブロマイド	2g
ポリグリセロール化ラウリルアルコール (グリセロール4モル)	1.2g
実施例16の重合体	1g
香 料	0.2g
乳 酸	pH4.5とするに必要な量
水	全量100mlとするに必要な量

このシャンプーを毛髪に塗付すれば柔らかく空気を含んだ泡が得られる。湿つた毛髪は極めて櫛をかけ易かつた。乾燥後の毛髪は柔らかく、著し

実施例41、43または44の重合体を同量用いることもできる。

実施例Q

本発明に従つてゲル化しうる液体状の毛染用組成物を製造した。

毛染め担体

グリセロール化(グリセロール2モル) オレイルアルコール	20g
グリセロール化(グリセロール4モル) オレイルアルコール	20g
ブチルグリコール	8g
プロピレングリコール	1.2g
2,2'-ビフェニル-4,4'-ジアンモニウム	10ml
p-アミノフェノールベース	0.08g
m-ジアミノアニソール硫酸塩	0.025g
レゾルシン	0.3g
m-アミノフェノールベース	0.06g
ニトロ-p-フェニレンジアミン	0.003g
p-トルイレンジアミン	1.05g
ハイドロキノン	0.17g

エチレンジアミン四酢酸	3g
陽性亜硫酸ナトリウム (d=1.32)	0.8g
水	全量100gとするのに必要な量

この組成50gを、使用に際して実施例29の重合体の35%溶液5gおよび20容に希釈した過酸化水素水50gと混合した。

得られた組成物を紙で毛髪に塗付する。

30分放置してから洗髪する。

櫛をかけることが容易で、絹様の感触を有し光沢があつてふつくらした髪が得られた。

この処理によつて濃い栗色の髪の上に明るい栗色の着色が得られる。

本実施例において、実施例29の重合体の代りに実施例16、19~21、23、24、26または35の重合体を用いても良好な結果が得られた。

実施例 R

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて爪用ワニスを製造した：

実施例Rのワニス	96.88g
Bentone 27 (ベンゾルデシルジメチルアンモニウム化モンモリロナイト)	1g
リン酸	0.02g
チタン白	1g
Red DおよびC, 6%	0.4g
Red DおよびC, 6/1	0.2g
Red DおよびC, 6/5	0.3g
赤色酸化鉄	0.2g
	100g

この爪用ワニスは、優れた光沢と極めて良好な付着性を示した。

代理人 朝 内 忠 夫
同 八 木 田 茂
同 浜 野 孝 雄
同 森 田 哲 二

鉛酸硫酸 18	1/2 秒	16g
実施例50の重合体		6g
エチルアルコール		4g
ブチルアルコール		4g
樟 脳		2g
フタル酸ブチル		4g
トルエン		20g
酢酸エチル		10g
酢酸ブチル		34g
		100g

このワニスは、爪に極めて良く付着し長時間にわたつて優れた光沢を保持していた。

本実施例において、実施例50の重合体の代りに実施例40~44または49~51の重合体を用いても何等支障がなかつた。

実施例 S

下記の成分の混合物を用い本発明に従つて爪用の着色ワニスを製造した：

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 優先権証明書	1 通
(5) 願 書 副 本	1 通

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発 明 者

住 所 フランス国、スラン、93、アレー・デ・ローゼ、3

氏 名 ジ ャ ン ・ モ ン テ

住 所 フランス国、エビナイ・シュール・セーヌ、93、アブニユ・クストロイ、12

氏 名 クリストス・ババントニウ

(2) 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏 名 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二